



⑮ **BUNDESREPUBLIK**
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 03 167 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 03 C 13/02

②① Aktenzeichen: 195 03 167.9
②② Anmeldetag: 1. 2. 95
④③ Offenlegungstag: 8. 8. 96

DE 195 03 167 A 1

⑦① Anmelder:
Grünzweig + Hartmann AG, 67059 Ludwigshafen,
DE

⑦④ Vertreter:
Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80469
München

⑦② Erfinder:
Royer, Elisabeth, Asnières, FR; Meringo, Alain de,
Paris, FR; Holstein, Wolfgang, Dr., 67744 Homberg,
DE; Maugendre, Stephane, Prècy sur Oise, FR

⑤④ **Glasfaserzusammensetzungen**

⑤⑦ Biologisch abbaubare Mineralfaserzusammensetzung, ge-
kennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtspro-
zent:

SiO ₂	50 bis 60
Al ₂ O ₃	0 bis 2,5
CaO + MgO	10 bis 16
Na ₂ O + K ₂ O	14 bis 19
B ₂ O ₃	7 bis 16
TiO ₂	0 bis 4
ZrO ₂	0 bis 5
ZnO	0 bis 5
MnO	0 bis 4
BaO	0 bis 5
TiO ₂ , ZrO ₂ , ZnO, MnO, BaO	1 bis 6
Fe ₂ O ₃ , SrO	0 bis 2
F, Li ₂ O	0 bis 2
P ₂ O ₃	0 bis 4.

DE 195 03 167 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist.

Es sind im Stande der Technik einige Glasfaserzusammensetzungen beschrieben, von denen angegeben wird, daß sie biologisch abbaubar sind.

Die biologische Abbaubarkeit von Glasfaserzusammensetzungen ist insofern von großer Bedeutung, weil verschiedene Untersuchungen darauf hinweisen, daß einige Glasfasern mit sehr kleinen Durchmessern im Bereich von kleiner 3 µm kanzerogen sein können, biologisch abbaubare Glasfasern solcher Dimensionen aber keine Kanzerogenität zeigen.

Neben der biologischen Abbaubarkeit sind jedoch auch die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Glasfasern bzw. der daraus hergestellten Produkte, die Beständigkeit der Glasfasern sowie die Verarbeitbarkeit der Glasfaserzusammensetzung von ausschlaggebender Bedeutung. Glasfasern werden beispielsweise in großem Umfang zu Dämmzwecken eingesetzt. Für diese Zwecke ist eine ausreichende Feuchtigkeitsbeständigkeit erforderlich.

Ferner muß die Glasfaserzusammensetzung eine Verarbeitbarkeit nach bekannten Verfahren zur Herstellung von Glasfasern mit kleinem Durchmesser, wie beispielsweise der Zentrifugaltechnik, insbesondere der inneren Zentrifugaltechnik, ermöglichen (diese Technik ist beispielsweise in der US-PS 4 203 745 beschrieben).

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer neuen Glasfaserzusammensetzung, die sich durch biologische Abbaubarkeit auszeichnet, eine gute Stabilität bzw. Resistenz gegen Feuchtigkeit aufweist und sich gut verarbeiten läßt.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß diese Aufgabe durch eine Glasfaserzusammensetzung gelöst werden kann, die erhebliche Mengen an Alkalioxiden und Boroxid umfaßt, sowie Titanoxid, Zirkonoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Bariumoxid oder Mischungen von zwei oder mehreren dieser Oxide enthält.

Es hat sich gezeigt, daß eine solche Glasfaserzusammensetzung die Kombination der notwendigen Eigenschaften, nämlich biologische Abbaubarkeit, Resistenz gegen Feuchtigkeit sowie gute Verarbeitbarkeit erfüllt.

Gegenstand der Erfindung ist eine Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist, die gekennzeichnet ist durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO ₂	50 bis 60
Al ₂ O ₃	0 bis 2,5
CaO + MgO	10 bis 16
Na ₂ O + K ₂ O	14 bis 19
B ₂ O ₃	7 bis 16
TiO ₂	0 bis 4
ZrO ₂	0 bis 5
ZnO	0 bis 5
MnO	0 bis 4
BaO	0 bis 5
TiO ₂ , ZrO ₂ , ZnO, MnO, BaO	1 bis 6
Fe ₂ O ₃ , SrO	0 bis 2
F, Li ₂ O	0 bis 2
P ₂ O ₃	0 bis 4.

Die erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen sind mit der Zentrifugaltechnik verarbeitbar. Die erhaltenen Fasern haben gute Beständigkeit gegen Feuchtigkeit. Überraschenderweise zeigen die Glasfaserzusammensetzungen biologische Abbaubarkeit. Der mittlere Faserdurchmesser beträgt vorzugsweise 3 µm oder weniger.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Glasfaserzusammensetzung 1 bis 4 Gewichtsprozent Titanoxid.

Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung 1 bis 4 Gewichtsprozent Manganoxid.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung 1 bis 4 Gewichtsprozent Zinkoxid.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung 0,5 bis 5, insbesondere 0,5 bis 3, Gewichtsprozent Zirkonoxid.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung 0,5 bis 4 Gewichtsprozent Bariumoxid.

Insbesondere wird es bevorzugt, Mischungen der Oxide Zirkonoxid, Zinkoxid, Titanoxid, Bariumoxid und Manganoxid zu verwenden, insbesondere Mischungen aus zwei oder drei dieser Oxide.

Bevorzugte Ausführungen sind Bariumoxid in einer Menge von 1 bis 4 Prozent in Mischung mit Titanoxid oder Zinkoxid.

Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen sind Zinkoxid mit Titanoxid und gegebenenfalls zusätzlich Zirkonoxid gemischt, wobei die Bestandteile jeweils in Mengen von 1 bis 3 Gewichtsprozent vorliegen können.

Mischungen von Zirkonoxid mit Zinkoxid, Titanoxid, Bariumoxid oder Manganoxid, wobei die Bestandteile in Mengen von 0,5 bis 4 Gewichtsprozent, insbesondere 0,5 bis 1,5 Gewichtsprozent vorliegen, sind weitere bevorzugte Ausführungsformen.

Bei Zusammensetzungen, die Zirkonoxid und/oder Bariumoxid enthalten, ist es vorteilhaft, wenn die Zusammensetzung ferner 0,5 bis 2 Gewichtsprozent Fluor und/oder Lithiumoxid enthält.

Aluminiumoxid kann in einer Menge von mindestens 0,1 und insbesondere mindestens 0,5 Gewichtsprozent vorliegen.

Phosphorpentoxid erhöht die biologische Abbaubarkeit. Die Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichtsprozent P_2O_5 . 5

Die Feuchtigkeitsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen wurde mittels einer Standardmethode, die als "DGG-Methode" bekannt ist, ermittelt. Bei der DGG-Methode werden 10 g feingemahlenes Glas mit einer Korngröße zwischen etwa 360 und 400 μm in 100 ml Wasser beim Siedepunkt 5 Stunden gehalten. Nach schneller Abkühlung des Materials wird die Lösung filtriert und ein bestimmtes Volumen des Filtrats zum Trocknen eingedampft. Das Gewicht des so erhaltenen trockenen Materials erlaubt es, die Menge an im Wasser gelöstem Glas zu berechnen. Die Menge ist in Milligramm per Gramm des untersuchten Glases angegeben. 10

Die biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen wurde untersucht, indem 1 g des Glaspulvers, wie bei der DGG-Methode beschrieben, in eine physiologische Lösung der nachstehenden Zusammensetzung mit einem pH-Wert von 7,4 eingebracht wurde: 15

NaCl	6,78	
NH_4Cl	0,535	
$NaHCO_3$	2,268	20
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	0,166	
$(Na_3 \text{ citrat}) \cdot 2H_2O$	0,059	
Glycin	0,450	
H_2SO_4	0,049	25
$CaCl_2$	0,022	

Es wurden dynamische Versuchsbedingungen gewählt, wie sie bei Scholze und Conradt beschrieben sind. Die Fließgeschwindigkeit betrug 300 ml/Tag. Die Versuchsdauer betrug 14 Tage. Die Ergebnisse sind als Prozent SiO_2 in der Lösung $\times 100$ nach 14 Tagen angegeben. 30

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher beschrieben.

Beispiele

Es wurden Gläser mit den in der Tabelle angegebenen Zusammensetzungen erschmolzen. 35

Alle Glaszusammensetzungen konnten zufriedenstellend mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

In der vorletzten Zeile sind die mit der DGG-Methode ermittelten Werte aufgelistet. In der letzten Zeile sind die Werte der biologischen Abbaubarkeit gemäß der vorstehend beschriebenen Bestimmungsmethode angegeben. 40

40

45

50

55

60

65

Tabelle

Beispiele	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	54	53	53,5	54	53	54	53	53,5	53,5	53,5	55,5	52	53	52,5	54,7
Al ₂ O ₃	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	2,0	1	0,5	0,5
CaO	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,0	8,5	8,5	8,5
MgO	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Na ₂ O	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	15,8	14,5	17	17	14,0
K ₂ O	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5	0,5	0,5	1,0
B ₂ O ₃	13	13	13	13	13	13	13	12	12	12	12	14,5	13	12	12
TiO ₂	2	2	2						2			1,0	2	2	1,0
MnO				2	2			2							
ZnO				2	2	2	2			1	1,5				
ZrO ₂								2	2	2			2		
BaO											2	3,5			4,0
P ₂ O ₅		1,0			1		1			1					
Fe ₂ O ₃			0,3												0,3
SrO ₂															
F													0,6	0,7	
Li ₂ O													0,4	0,3	
DGG	45	45	40	40	40	35	35	30	30	30	30	25	50	35	20
biol. Abbau-															
barkeit	500	550	500	550	600	550	600	450	450	500	550	500	550	450	450

Patentansprüche

1. Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist, **gekennzeichnet durch** folgende Bestandteile in

Gewichtsprozent:

SiO ₂	50 bis 60	
Al ₂ O ₃	0 bis 2,5	5
CaO + MgO	10 bis 16	
Na ₂ O + K ₂ O	14 bis 19	
B ₂ O ₃	7 bis 16	
TiO ₂	0 bis 4	
ZrO ₂	0 bis 5	10
ZnO	0 bis 5	
MnO	0 bis 4	
BaO	0 bis 5	
TiO ₂ , ZrO ₂ , ZnO, MnO, BaO	1 bis 6	
Fe ₂ O ₃ , SrO	0 bis 2	15
F, Li ₂ O	0 bis 2	
P ₂ O ₃	0 bis 4.	

2. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Titandioxid 1 bis 4 Gewichtsprozent beträgt. 20
3. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Manganoxid 1 bis 4 Gewichtsprozent beträgt.
4. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Zinkoxid 1 bis 4 Gewichtsprozent beträgt.
5. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Zirkonoxid 0,5 bis 3 Gewichtsprozent beträgt. 25
6. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Bariumoxid 0,5 bis 4 Gewichtsprozent beträgt.
7. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung, wenn sie Zirkonoxid und/oder Bariumoxid enthält, ferner 0,5 bis 2 Gewichtsprozent Fluor und/oder Lithiumoxid enthält. 30
8. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung Bariumoxid in Mischung mit Zirkonoxid, Zinkoxid, Titanoxid und/oder Manganoxid enthält.
9. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung Zirkonoxid in Mischung mit Zinkoxid, Titanoxid, Bariumoxid und/oder Manganoxid enthält. 35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -